

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

明細書記載文献

(11)Publication number : 04-346816

(43)Date of publication of application : 02.12.1992

(51)Int.Cl.

B01D 53/34

B01D 53/34

(21)Application number : 03-116185

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.05.1991

(72)Inventor : TAKASHINA TORU

UGAWA NAOHIKO

OKINO SUSUMU

ONIZUKA MASAKAZU

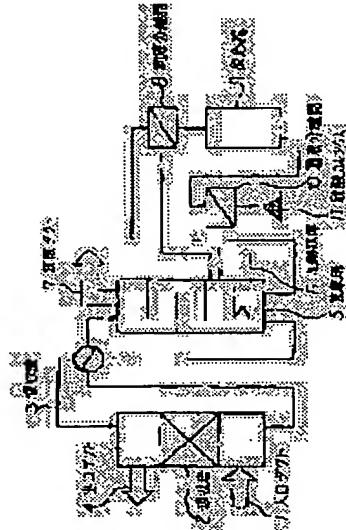
INOUE KENJI

## (54) TREATMENT OF EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To remove simultaneously carbon dioxide and sulfur oxides from a exhaust gas by using potassium carbonate as a absorbent of carbon dioxide and by separating potassium salt of sulfur oxides, which is fixed with calcium ion, to suppress loss of potassium.

**CONSTITUTION:** Carbon dioxide and sulfur oxides in an exhaust gas is brought into contact with the absorbing solution 3 containing potassium carbonate in the absorption column 2 and is absorbed thereinto. Sulfur oxides absorbed into potassium carbonate further reacts with oxygen in the exhaust gas to form potassium sulfate. The carbon dioxide and sulfur oxides absorbed absorbing solution is sent to the desorbing column 5 and heated by the heating medium 6 to exhaust carbon dioxide desorbed through the desorbing duct 7. On the other hand, a part of the absorbing solution containing crystalline potassium sulfate is introduced into the solid-liquid separator 8 where solid potassium sulfate is separated and furthermore reacts with calcium carbonate or calcium hydroxide at a reactor 9 to form calcium sulfate. Solid calcium sulfate is separated from the slurry introduced into the solid-liquid separator 10.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-346816

(43)公開日 平成4年(1992)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>  
B 0 1 D 53/34識別記号 125 C 6953-4D  
R 6953-4D  
135 Z 6953-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-116185

(22)出願日 平成3年(1991)5月21日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 高品 徹

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 鵜川 直彦

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 沖野 進

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明(外2名)

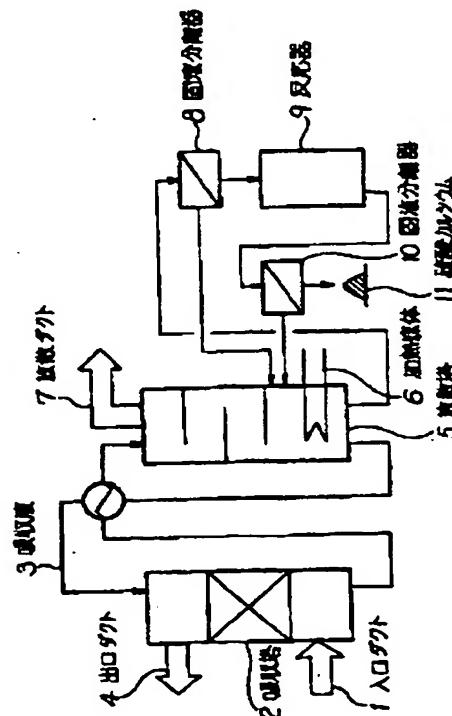
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 排ガスの処理方法

## (57)【要約】

【目的】 排ガスから硫黄酸化物と二酸化炭素を同時に除去する排ガスの処理方法に関する。

【構成】 硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、排ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する第1分離工程、第1分離工程で得られた硫酸カリウムを水酸化カルシウムおよび/または炭酸カルシウムと反応させ、生成した硫酸カルシウムを分離する第2分離工程、第2分離工程で得られる母液を吸収工程で再利用する工程よりなる排ガスの処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、

(1) 排ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程

(2) 吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程

(3) 放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する第1分離工程

(4) 第1分離工程で得られた硫酸カリウムを水酸化カルシウムおよび/または炭酸カルシウムと反応させ、生成した硫酸カルシウムを分離する第2分離工程

(5) 第2分離工程で得られる母液を吸収工程で再利用する工程よりなることを特徴とする排ガスの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はボイラなどの排ガスから硫黄酸化物と二酸化炭素を同時に除去する排ガスの処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明は近年急激にクローズアップしてきた二酸化炭素の大量排出による地球温暖化問題と硫黄酸化物による酸性雨問題を考慮し、排ガスから二酸化炭素と硫黄酸化物を同時に除去する方法の開発に関心がもたれている。

【0003】 二酸化炭素は従来無害であるとされ、それゆえ排ガスからあえて除去するという技術は少なく、ましてや硫黄酸化物と同時に除去する技術については産業上利用できる段階には至っていないのが現状である。

【0004】 従って、ここでは従来技術として二酸化炭素と硫黄酸化物を別々に処理する技術について簡単に述べる。排ガスから二酸化炭素を除去する技術としては現在アミンなどの有機物吸収剤を利用した湿式の化学吸収方法や吸着剤を利用した乾式の吸着方法などがある。一方、排ガスから硫黄酸化物を除去する技術としては炭酸カルシウムを吸収剤とする湿式の石灰石膏法が主流となっている。

【0005】 なお、アミンなどの有機物吸収剤を利用した湿式の化学吸収方法でも原理的には二酸化炭素と硫黄酸化物の同時処理が可能であると考えられるが、この場合には次の問題点を有する。① 有機物吸収剤は一般に硫黄酸化物の共存により分解し、吸収剤の損失が大きい。② 一般に湿式の吸収方法は多くの排水をもたらすが、有機物吸収剤を使用すると吸収剤もしくは吸収剤の分解生成物に起因するCOD(化学的酸素要求量)成分が排水中に含まれ、排水の性状を悪化させる。

【0006】 さらに、炭酸カリウムでもアミンなどの有機物吸収剤と同様に原理的には二酸化炭素と硫黄酸化物の同時吸収は可能であるが、吸収された硫黄酸化物が吸

収剤であるカリウムとカリウム塩を生成し、吸収剤としての能力を低下させ、カリウムの損失を大きくするという問題を有する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術及び従来技術より考えられる方法の不具合を解消しうる排ガス中の二酸化炭素と硫黄酸化物の同時除去を可能とした方法を提供しようとするものである。

## 10 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記のような状況において、本発明者らは硫黄酸化物が共存しても安定であり、かつ排水中にもCOD成分をもたらさない二酸化炭素吸収剤である炭酸カリウムに着目し、さらにカリウムの損失を抑制するため、硫黄酸化物のカリウム塩を分離し、カルシウムイオンで固定化する方法を見いだし、その結果、本発明は以下の手段によって問題点を解決した。

【0009】 すなわち、本発明は、硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、

(1) 排ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程

(2) 吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程

(3) 放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する第1分離工程

(4) 第1分離工程で得られた硫酸カリウムを水酸化カルシウムおよび/または炭酸カルシウムと反応させ、生成した硫酸カルシウムを分離する第2分離工程

20 (5) 第2分離工程で得られる母液を吸収工程で再利用する工程よりなることを特徴とする排ガスの処理方法である。

## 【0010】

【作用】 図1に本発明の実施態様例を示し、これにより本発明の作用を説明する。入口ダクト1より導かれた排ガス中の二酸化炭素と硫黄酸化物は吸収塔2で炭酸カリウムを含有する吸収液3と接触し以下の反応式で吸収される。

## (二酸化炭素)

40  $\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KHCO}_3$   
(硫黄酸化物)

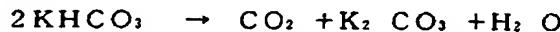
$\text{SO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KHCO}_3$

$\text{K}_2\text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$

【0011】 硫黄酸化物は炭酸カリウムに吸収されると亜硫酸カリウムを生成し、さらに排ガス中の酸素と反応して硫酸カリウムを生成する。もし、排ガス中の酸素濃度が低いか、あるいは硫黄酸化物の濃度が高いなどの理由により亜硫酸カリウムが十分に酸化されない場合には、吸収液中に系外より空気あるいは酸素などを添加し

て亜硫酸カリウムを酸化することもありうる。吸収処理された排ガスは出口ダクト4より排出される。

【0012】二酸化炭素と硫黄酸化物を吸収した吸収液は放散塔5に送られ、蒸気などの加熱媒体6により加熱される。加熱された吸収液からは以下の反応式で二酸化炭素が放散され、放散ダクト7を介して排出される。しかし、硫酸カリウムは分圧をもたないので放散されない。



【0013】一方、この時吸収液の硫酸カリウムはその溶解度以上の濃度に保たれるように運転され、吸収液中には硫酸カリウムの結晶が存在する。これは図2に示すように硫酸カリウムの溶解度が炭酸カリウムあるいは重炭酸カリウムに比較して、溶解度が小さいことを巧みに利用したものである。

【0014】硫酸カリウムの結晶を含有した吸収液の一\*

- (a) 吸収塔2 内径0.13m×高さ8.0m (有効接触部6.0m)
- (b) 放散塔5 内径0.13m×高さ8.0m (加圧蒸気加熱)
- (c) 固液分離器8 遠心分離方式: 处理量20リットル/h
- (d) 固液分離器10 遠心分離方式: 处理量20リットル/h

【0017】以下に実施例の運転状態の一例を示す。

・排ガス性状1	流量: 200m <sup>3</sup> /h (乾燥) 組成: CO <sub>2</sub> : 14.5 vol% (乾燥) SO <sub>2</sub> : 800 ppm (乾燥) O <sub>2</sub> : 4.5 vol% (乾燥)
・吸収塔2	循環流量: 3.5m <sup>3</sup> /h 温度: 55°C 圧力: 大気圧 カリウム濃度: 2.3 kg mol/m <sup>3</sup>
・放散塔5	供給流量: 3.5m <sup>3</sup> /h 温度: 100°C 圧力: 大気圧

【0018】上記の装置および運転状態において、排ガスからの二酸化炭素の除去率は35%以上であり、かつ硫黄酸化物の除去率は99%以上であった。また、使用したカルシウム成分の量は炭酸カルシウムの場合で0.7kg/h、水酸化カルシウムの場合で0.5kg/hであった。さらに、副生物として回収される二酸化炭素ガスは9m<sup>3</sup>/h、硫酸カルシウムは1.3kg/hであった。

【0019】

【発明の効果】以上、実施例で具体的に述べたように、

\*部は固液分離器8に導かれ、固体の硫酸カリウムが分離され、母液は放散塔5へ戻される。分離された硫酸カリウムは反応器9で炭酸カルシウムあるいは水酸化カルシウムよりもたらされるカルシウムイオンと以下のように反応して硫酸カルシウムを生成する。



【0015】硫酸カルシウムは溶解度が小さいため結晶化する。このスラリーを再び固液分離器10に導き固体の硫酸カルシウム11を分離する。母液は放散塔5へ戻される。なお、固液分離器8および固液分離器10からの母液は、この実施態様例では放散塔5へ戻しているが、吸収塔2へ戻しても原理的、性能的に大きな変化はない。

【0016】

【実施例】以下、具体的な実施例をあげ、そこに使用される装置の諸元を示す。

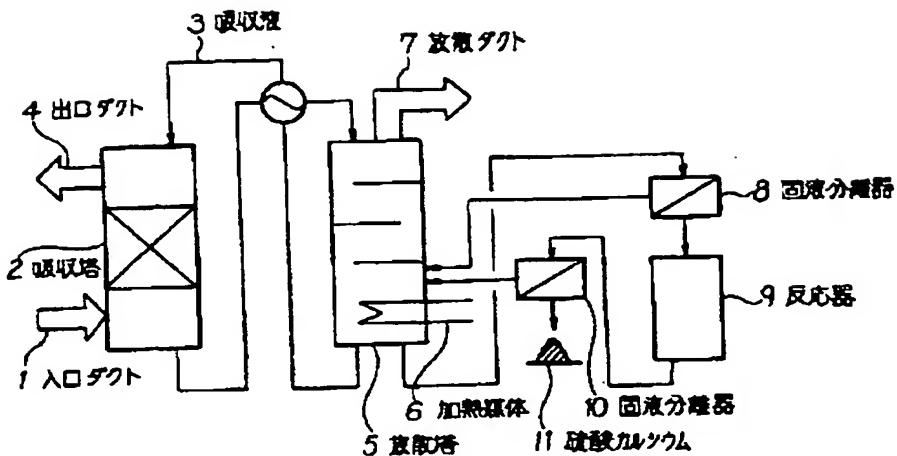
本発明は硫黄酸化物が共存しても安定であり、かつ排水中にもCOD成分をもたらさない二酸化炭素吸収剤である炭酸カリウムを使用して、さらにカリウムの損失を抑制するため硫黄酸化物のカリウム塩を分離し、カルシウムイオンで固定化する方法であり、従来産業上実用化されていなかった排ガスからの二酸化炭素と硫黄酸化物の同時除去を可能とした。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様例の系統図

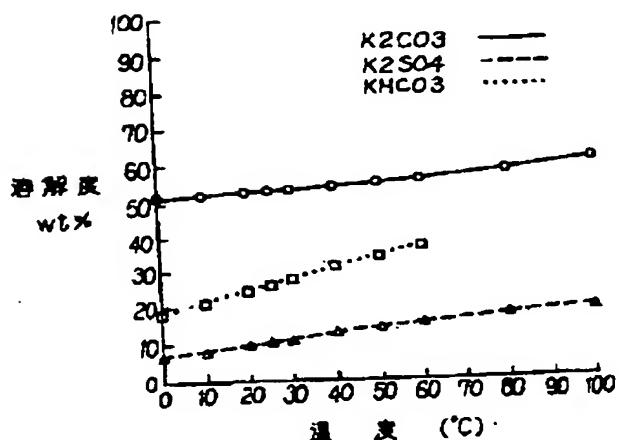
【図2】本発明における塩の溶解度を示す図表

【図1】



【図2】

塩の溶解度



フロントページの続き

(72)発明者 鬼塚 雅和  
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
 重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 井上 健治  
 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
 重工業株式会社広島研究所内